

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

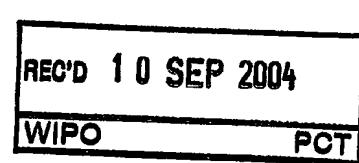
26.07.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2004年 3月22日
Date of Application:

出願番号 特願2004-082838
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP 2004-082838]



出願人 鐘淵化学工業株式会社
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 8月27日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川

洋

【書類名】 特許願
【整理番号】 B040129
【提出日】 平成16年 3月22日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 H01G 9/00
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府摂津市鳥飼西 5-5-32-B506
 【氏名】 村上 瞳明
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府摂津市鳥飼西 5-2-23
 【氏名】 立花 正満
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府高槻市上土室 1-10-6-412
 【氏名】 吉谷 浩行
【発明者】
 【住所又は居所】 京都府京田辺市田辺狐川 153-1
 【氏名】 山岸 英雄
【特許出願人】
 【識別番号】 000000941
 【氏名又は名称】 鐘淵化学工業株式会社
 【代表者】 武田 正利
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 005027
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲**【請求項1】**

少なくともイオン性液体とTCNQ塩とを必須成分として含む電解質。

【請求項2】

前記イオン性液体が非ハロゲン系イオン性液体であることを特徴とする請求項1に記載の電解質。

【請求項3】

少なくともイオン性液体とTCNQ塩とを必須成分として含む電解質であって、電解コンデンサに用いられる電解質。

【請求項4】

前記イオン性液体が非ハロゲン系イオン性液体であることを特徴とする請求項3に記載の電解質。

【請求項5】

前記イオン性液体のアニオン成分がカルボキシラト ($-COO^-$) を含む事を特徴とする請求項3又は4に記載の電解質。

【請求項6】

前記イオン性液体のアニオン成分がスルホン酸アニオン ($-SO_3^-$) を含む事を特徴とする請求項3又は4に記載の電解質。

【請求項7】

前記TCNQ塩がN位をアルキル置換した含窒素複素環化合物をドナーとしTCNQをアクセプタとする塩であることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の電解質。

【請求項8】

前記イオン性液体にアンモニウム塩、アミン塩、四級アンモニウム塩及び有機酸から選択された少なくとも一種類の塩が添加された事を特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の電解質。

【請求項9】

請求項1～8のいずれかに記載の電解質を用いたコンデンサ

【書類名】明細書

【発明の名称】電解質及びそれを用いた電解コンデンサ。

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子伝導性とイオン伝導性とを備えた電解質に関し、さらに詳しくは電解コンデンサに用いられる電解質、及びそれを用いた電解コンデンサに関する。

【背景技術】

【0002】

電解コンデンサは一般にアルミニウム、タンタル、ニオブなどの弁金属を陽極、その表面に形成された酸化皮膜を誘電体とし、該誘電体と電解液を挟んで陰極を形成した構成となっている。この電解コンデンサにおける駆動用電解液には二つの重要な役割がある。一つは極めて薄い酸化皮膜を保護・修復する陽極酸化性と言われる作用である。他の一つは事実上の陰極としての作用であり、これは陽極上の誘電体から静電容量を引き出す役目を果たしている。

【0003】

第一の作用である陽極酸化性は電解質の有するイオン伝導性に基づきアルミやタンタルの酸化膜を形成する化学作用である。しかし、どの様なイオンが陽極酸化に関与しているかについては、プロトンが重要な役割を果たしている事を除いて明確になっておらず、従って、陽極酸化性を示す電解質の探索は、試行錯誤的に実施されているのが現状である。

【0004】

これに対してもう一方の作用である事実上の陰極としての作用には高い電気伝導性、すなわち高い電子伝導性が求められる。

【0005】

一般に、電解コンデンサ用の電解液としては有機酸や無機酸またはそれらの塩が添加された、エチレングリコールや—ブチロラクトンなどの有機溶媒が用いられる。有機酸や無機酸またはそれらの塩としては、具体的には、リン酸、ギ酸、酢酸、アジピン酸アンモニウム、コハク酸アンモニウム、三級アミン類、四級アンモニウム塩などが用いられる。この様な電解質及び溶媒からなる電解液を用いる複合電解液系が用いられる理由は、上記の様なイオン伝導性と電子伝導性を兼ね備えた電解質とするためである。（非特許文献1、2、3、4を参照のこと。）

しかしながら、この様な液体電解質は上記の様な添加物を加える事により、伝導度の向上を図っているもののその値はせいぜい 10^{-3} S/cm程度であり、低インピーダンスコンデンサの実現には不十分なものであった。またこの様な液体電解質には、用いられた溶媒の蒸発によるドライアップと言う現象があり、長期寿命や耐熱性には不十分な特性であった。

【0006】

この様な特性を改善するために、近年溶媒を含まない固体状のコンデンサが開発されている。例えば、溶媒を用いずに共役二重結合を有する含窒素複素環カチオンもしくは共役二重結合を有する含窒素複素環からなる電解質塩を、溶融または溶融後固化させてコンデンサ用電解質を構成する検討がなされている（例えば特許文献1を参照のこと。）。

【0007】

また、溶媒を用いずにカルボン酸塩とカルボン酸を混合して溶融状態にした電解コンデンサ用電解質を、単独もしくはセパレータと共に陽極箔と陰極との間に介在させてコンデンサを構成する検討がなされている（例えば特許文献2を参照のこと。）。しかし、これらの電解質は伝導度特性の観点、あるいは価格の観点からまだ不十分で実用化には至っていない。

【0008】

一方、固体電解質を用いたコンデンサとしてすでに実用化されているものもある。具体的な例はテトラシアノキノジメタン（TCNQと略す）をアニオン（正確にはアニオンラジカル）としアンモニウムなどをカチオンとする電荷移動型の塩を電解質として用いたも

のである。TCNQ塩には、シンプル塩と呼ばれるTCNQとカチオンの比が1:1である塩と、コンプレックス塩とよばれるTCNQとカチオンの比が1:1以外(1:2や2:3などの塩が知られている)の塩が存在する事が知られている。電解コンデンサ用固体電解質として用いられるのは主にコンプレックス塩である。コンプレックス塩がもっぱら用いられる理由は、コンプレックス塩では電気伝導度の高い塩が得られ易いこと、弱い陽極酸化能力が存在する事(例えば非特許文献5を参照のこと)である。

【0009】

これらのTCNQ塩は上記の電解質及び溶媒からなる電解液に比べてその電気伝導度(電子伝導性)がはるかに高いため、それらを電解質とするコンデンサでは内部インピーダンスを低減する事ができ、特に高周波回路用コンデンサとした場合に優れた特性を發揮する。従って、このようなTCNQ塩コンデンサは電解コンデンサの市場の中で重要な地位を形成している。(例えば非特許文献6を参照のこと)

しかしながら、すでに述べた様に電解コンデンサの酸化皮膜の修復性という陽極酸化性作用の点では、従来の電解液をもちいたコンデンサに比較してはるかに劣るものであった。この結果、TCNQ塩コンデンサにおいては高い耐電圧のコンデンサを作るためには化成電圧と使用電圧の比率を大きくして安全を保つ必要があった。具体的には、通常アルミを陽極としてもちいたTCNQ塩コンデンサでは、例えば50V化成を行った場合、16V程度、タンタルを用いたTCNQ塩コンデンサでは、例えば30V化成を行った場合、12V程度までの耐電圧のコンデンサしか製造できないのが現状である。ここで、50V化成とは、弁金属表面に誘電体の酸化皮膜を形成する際に、弁金属に印加する直流電圧が50Vであることを意味する。

【0010】

無論、化成電圧を大きくして耐電圧を上げる事は原理的には可能であるが、その場合には化成電圧が高くなるに従ってコンデンサ容量が小さくなるのでコンデンサの特性としては悪いものとなり、また、化成電圧を高くしても耐電圧はそれに比例して上昇しないので、いずれにしても良い方法とは言えない。

【0011】

以上の様な電解コンデンサに関連した技術とは別に、近年常温で液体状である溶融塩が開発され注目されている。これらはイオン性液体と呼称され、イミダゾリウムやピリジニウム等の四級塩カチオンと適当なアニオン(Br⁻、AlCl⁻、BF₄⁻、PF₆⁻など)との組合せで構成され、ハロゲンを含む事が多い。イオン性液体は、不揮発性、不燃性、化学的安定性、高イオン伝導性などの特徴を持ち、各種合成や触媒反応などの化学反応に用いられる再利用可能なグリーンソルベントとして注目されている。また、一方でLiイオン電池の電解質としての検討や電気二重層コンデンサの電解質としての検討もなされている(例えば特許文献3~9を参照のこと)。なお、イオン性液体の合成方法については、例えば非特許文献7に総合的な記述がある。しかしながら、イオン性液体を酸化皮膜の修復性、つまり陽極酸化性の観点から検討した例は知られていない。

【特許文献1】特開平5-13278

【特許文献2】特開平5-101983

【特許文献3】特開2000-3620

【特許文献4】特開平10-83821

【特許文献5】特開平11-100347

【特許文献6】特開2002-3478

【特許文献7】WO00/57440

【特許文献8】特開2002-151361

【特許文献9】特開平10-168028

【非特許文献1】電解蓄電器評論、28巻、No1、1頁(1974年)

【非特許文献2】電解蓄電器評論、47巻、No2、100頁(1997年)

【非特許文献3】電解蓄電器評論、53巻、No1、101頁(2002年)

【非特許文献4】電解蓄電器評論、46巻、No1、123頁(1995年)

【非特許文献5】 S. Yoshimura and M. Murakami, Bul 1. Chem. Soc. Japan, 50, 3153 (1977)

【非特許文献6】 鹿熊、他、SANYO TECHNICAL REVIEW, Vol. 24, No. 1, 104 (1992)

【非特許文献7】 大野弘幸監修、「イオン性液体」シーエムシー出版 (2003年)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

本発明の目的は、この様な状況に鑑み、電子伝導性及びイオン伝導性に優れた電解質を提供することである。また、コンデンサ用電解質としたときに、優れた電子伝導性を有することで低インピーダンスの、更に、優れた陽極酸化性を有することで高耐電圧の、電解コンデンサが構成可能な電解質を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明の第一は、少なくともイオン性液体とTCNQ塩を必須成分として含む電解質である。従来のTCNQ塩電解質にイオン性液体を加えることにより、陽極酸化能力の向上が実現できる。また、必要に応じてイオン性液体に陽極酸化能力を有する溶質を溶解することで、陽極酸化能力をさらに向上させる事ができる。

【0014】

本発明の第二は、イオン性液体が非ハロゲン系イオン性液体である電解質とする事である。非ハロゲンイオン性液体は、イオン性液体の中でも特にすぐれた陽極参加能力を有しており、ハロゲンによる金属の腐食も無いことから、この様なイオン性液体は特に好ましい。

【0015】

本発明の第三は、少なくともイオン性液体とTCNQ塩を必須成分として含む電解コンデンサ用電解質である。本発明の電解質は電解コンデンサ用電解質として特に好ましく用いられる。

【0016】

本発明の第四は、イオン性液体が非ハロゲン系イオン性液体である電解コンデンサ用の電解質である。

【0017】

本発明の第五は、イオン性液体におけるアニオン成分がカルボキシラトを含む前記の電解質である。カルボキシラトを含む非ハロゲン性イオン性液体は特にすぐれた陽極酸化能力を有し、この様なイオン性液体を用いる事により、より好ましく目的を達成出来る。

【0018】

また、本発明の第六は、イオン性液体におけるアニオン成分がスルホン酸アニオン ($-SO_3^-$) を含む事を特徴とする電解質である。スルホン酸アニオンを含む非ハロゲン性イオン性液体は特にすぐれた陽極酸化能力を有し、この様なイオン性液体を用いる事により、より好ましく目的を達成出来る。

【0019】

本発明の第七は、前記TCNQ塩が前記TCNQ塩がN位をアルキル置換した含窒素複素環化合物をドナーとしてTCNQをアクセプタとする塩を含む事を特徴とする電解質である。この様なTCNQ塩を用いることで、すぐれたコンデンサ特性と簡易な製造方法を実現できる。

【0020】

本発明の第八は、イオン性液体にアンモニウム塩、アミン塩、四級アンモニウム塩、有機酸から選択された少なくとも一種類の塩が添加された事を特徴とする電解質とする事である。これらの塩を添加する事により、イオン性液体の陽極酸化の能力をさらに向上させる事ができる。

【0021】

本発明の第九は、以上記載の電解質をもちいたコンデンサである。これらの電解質を用いたコンデンサはインピーダンス特性、耐圧特性共に非常にすぐれたものとなる。

【発明の効果】

【0022】

本発明の電解質は少なくともTCNQ塩とイオン性液体とからなっており、この様な構成とする事によって、優れた電子伝導性と優れたイオン伝導性を有する電解質を実現できる。この様な電解質を電解コンデンサの電解質として用いることにより、高周波特性に優れ、かつ高耐圧である電解コンデンサを実現できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0023】

我々は上記の課題を解決するために種々検討を行い、イオン性液体と呼ばれる一連の化合物群の中に優れた陽極酸化性を示すものがあることを発見し、本発明をなすに至った。すなわち陽極酸化性をもつ本発明のイオン性液体と導電性高分子とを複合化することにより、電子伝導性とイオン伝導性の両方に優れた特性を有する電解質を提供することができ、この電解質はコンデンサ用電解質として好適である。

【0024】

イオン性液体は常温溶融塩とも言われ、イオンのみから構成されているにもかかわらず常温で液体である物を言う。イオン性液体は、通常の有機溶媒のように一部がイオン化・解離しているのではなく、イオンのみから形成されている、すなわち100%イオン化していると考えられている。通常イオン性液体は常温で液体であるものを言うが、本発明で用いるイオン性液体は必ずしも常温で液体である必要はなく、コンデンサのエージング処理、あるいは熱処理時に液体となって電解質全体に広がり、酸化皮膜修復時にその発生するジュール熱によって液体となるものであれば良い。

【0025】

我々は種々のイオン性液体を合成し、その陽極酸化性について検討を行った。一般にイオン性液体はイミダゾリウムなどのカチオンと適当なアニオン (Br^- 、 AlCl_4^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- など) の組合せで構成され、ハロゲンを含む事が多い。しかしながら、イオン性液体とよばれるものの中にはハロゲンを含まない一連の材料群も含まれている。

【0026】

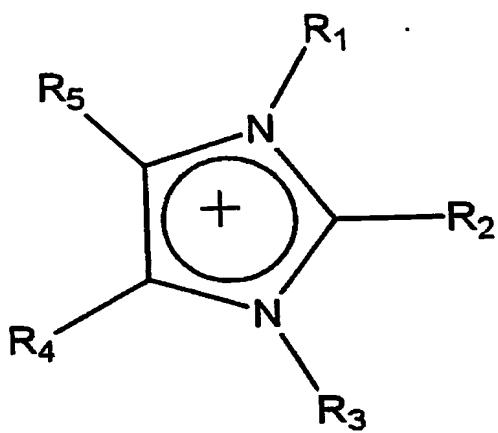
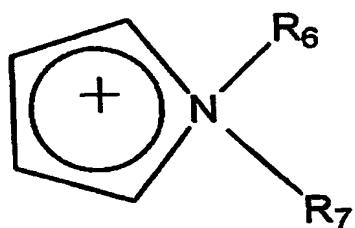
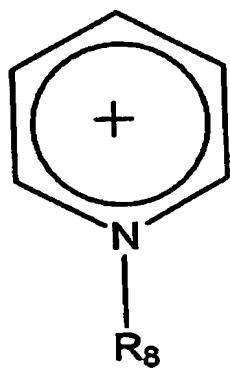
AlCl_4^- 、 Cl^- 、 Br^- などをアニオンとするイオン性液体では陽極酸化性は観察できなかつたが、本発明者らはハロゲンを含まないイオン性液体の中には優れた陽極酸化性を有するものがある事を見出した。この際陽極酸化性の評価は後述するように、純度が99.9%のアルミ板をイオン性液体に浸漬し電圧を印加して流れる電流の変化を測定する事によって行った。

【0027】

本発明の目的に適當なイオン性液体に用いられるカチオンとしては、イミダゾリウムカチオン(化1)ピロリジニウムカチオン(化2)、ピリジニウムカチオン(化3)、アンモニウムカチオン(化4)、トリアジン誘導体カチオン(化5)、等を例示することが出来る。

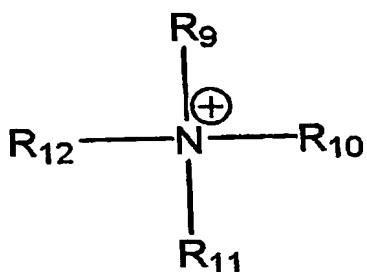
【0028】

【化1】

【0029】
【化2】【0030】
【化3】

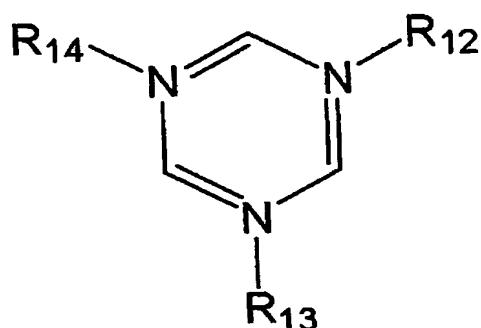
【0031】

【化4】



【0032】

【化5】



ただし、(化1)～(化5)においてR₁～R₁₁は、それぞれ、H、アルキル基、ビニル基、アルコキシ基を示す。

【0033】

一方、アニオンとしては、NO₃⁻、RCOO⁻、RSO₃⁻、NH₂CHRCOO⁻、SO₄²⁻など(ここでRはアルキル基をしめす)を例示する事が出来る。中でもカルボキシラト(-COO⁻)を含むアニオンである、RCOO⁻、-OOCR₂COOH、-OOCR₂COO⁻、NH₂CHRCOO⁻を用いたイオン性液体は本発明の目的に好ましく用いられ、具体的にはギ酸、酢酸、マレイン酸、アジピン酸、シュウ酸、フタル酸、コハク酸、アミノ酸などを用いてイオン性液体を合成する事が有効である。

【0034】

また、スルホン酸アニオン(-SO₃⁻)を含むアニオンを用いたイオン性液体は本発明の目的に好ましく用いる事ができる。具体的にはベンゼンスルфон酸、トルエンスルファン酸、アルキルベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルファン酸、アルキルナフタレンスルファン酸、アントラキノンスルホン酸、ポリビニルスルホン酸、メタスルファン酸、アルフォン酸、など用いてイオン性液体を合成する事が有効である。中でもパラトルキルスルホン酸、ベンゼンスルファン酸からは各種のイオン性液体を合成できるので本目的により好ましく用いられる。

【0035】

本発明のイオン性液体は上記のアニオンと上記のカチオンとを組み合わせた物質であり
出証特2004-3076832

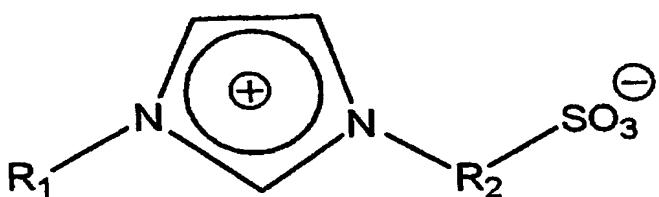
、公知の方法で合成することができる。具体的には、アニオン交換法、酸エステル法、中和法等の方法を用いることができ、これら合成法については非特許文献7に記載されている。

【0036】

また、カチオンとアニオンを共有結合で結んだツビッターアニオニック型のイオン性液体の中で非ハロゲン性のイオン性液体は、本発明の目的に好ましく用いる事が出来る。ツビッターアニオニック型イオン性液体は例えば(化6)に示すような化合物である。

【0037】

【化6】



なお(化6)においてR1、R2は、それぞれアルキル基を示し、例えば、第三級アミンとアルキルスルトンから合成される(例えば、非特許文献7を参照のこと。)。

【0038】

イオン性液体をコンデンサ用電解質に添加することの利点は、イオン性液体が陽極酸化性を持つ事がその第一であるが、第二の利点としてはイオン性液体が非常に安定であり、かつ蒸気圧が非常に低いため、通常の使用状態では蒸発しない事を挙げる事ができる。単に陽極酸化性のみを求めるのであれば、有機溶媒にアンモニウム塩、アミン塩、四級アンモニウム塩及び有機酸などの溶質を溶解し、それをTCNQ塩に添加する事でその目的を達成できるが、この様な溶媒は長期使用によって蒸発してしまうために、その効果がなくなると言う欠点がある。実際に、電解液型の電解コンデンサでは、有機溶媒にさらに溶質を添加したものが電解液として用いられるが、有機溶媒が蒸発した後の状態では添加された溶質は固体状態であるため、陽極酸化性を発揮する事ができない。

【0039】

本発明の電解質は、その構成成分であるイオン性液体に、さらに溶質を添加する事によって、電解質としての性能を向上させる事が可能である。本発明の電解質において、添加された溶質はイオン性液体が事実上蒸発しないことから常に溶解した状態で存在するので、溶質の陽極酸化性がイオン性液体の陽極酸化性プラスされる事になり、電解質としての能力はより高いものとなる。このような手法は、特にイオン性液体の陽極酸化能力がそれほど高くない場合には有効な方法となる。また、添加された溶質の凝固点降下作用により、構成成分であるイオン性液体の融点を低下させる事ができるといった、物性の制御も可能となる。

【0040】

この様な目的に適当な溶質としての添加物としては、アジピン酸アンモニウムなどのアンモニウム塩系添加剤、マレイン酸トリエチルアミンなどのアミン塩系添加剤、マレイン酸第四級アンモニウム、フタル酸第四級アンモニウム、などの四級アンモニウム塩系添加剤、四級化イミダゾリウム塩などを例示する事ができる。上記ツビッターアニオニック型イオン性液体に、これらの添加物を添加することは、その融点を低下させさせることはでき

るので、本発明の目的に対して有効である。

【0041】

本発明による電解質の他の構成要素であるTCNQ塩としては、特に限定されるものではないが、アンモニウムカチオンを用いたTCNQコンプレックス塩は好ましく用いられる。特に、本発明の目的には、N位をアルキル置換した含窒素複素環化合物をドナーとする。TCNQをアクセプタとするTCNQコンプレックス塩である事が好ましい。含窒素複素環化合物の例としては、ピリジン、ルチジンなどのピリジン誘導体、キノリン、イソキノリンなどの誘導体、アクリジン、フェナジン、フェナントロリンなどを例示する事ができる。またN位置換アルキル基としてはブチル、アミル、ヘキシル、フェネチル、などを例示する事ができる。電解質としてこれらの塩は単独で、あるいは複数のTCNQ塩を混合して用いられ、必要に応じてグルコース重合体など添加物を加えても良い。

【0042】

例えば、その様なTCNQ塩の例として、N-n-ブチルイソキノリニウム(TCNQ)₂塩、およびN-イソアミルイソキノリニウム(TCNQ)₂塩、N、N-ペンタメチレン(ルチジン)₂(TCNQ)₄塩、N-フェネチル・ルチジン(TCNQ)₂塩、あるいはこれらのTCNQ塩の混合物を例示する事ができる。特にこれらのTCNQ塩が好ましく用いられる理由は、これらの塩が比較的高い電導性を持つことと、加熱により溶融するというTCNQ塩としては特異な性質を持つためである。通常のTCNQ塩は加熱により溶融する事は無く、分解あるいは昇華するので下記のような溶融法により含浸させる事は困難である。

【0043】

電解コンデンサの電解質は、アルミニウム、タンタル、ニオブなどの弁金属上に形成された誘電体酸化皮膜の表面に配置される。これらの金属は電解コンデンサの陽極としての機能を持ち、その表面積を増大させるために、エッチング箔として用いたり、金属粉末の焼結体として用いたりする。そのためTCNQ塩が、上記エッチング箔の孔や焼結粉体の隙間に充填されるようにしなくてはならない。溶融するという上記TCNQ塩の性質は、エッチングアルミニウム電極や焼結タンタル電極の内部まで溶融充填させるために用いられ、すぐれた製造方法となる。

【0044】

TCNQ塩の合成は、精製・脱水したアセトニトリルなどの溶剤にTCNQを溶解し、これにアンモニウム塩(例えば：沃化N-n-ブチルイソキノリニウム、など)を加え、析出するTCNQ塩を分別・濾過する事によって行う。

【0045】

次に、本発明による電解質を構成するためのイオン性液体とTCNQ塩との複合化の方法について述べる。この複合化により、優れた電子伝導性と陽極酸化性を持つ電解質を得る事ができる。

【0046】

アルミケースなどを用いる巻回型のコンデンサにおいては、アルミケースにイオン性液体とTCNQ塩を入れて加熱溶解し、そのアルミニウムケース内部にマニラ麻紙を挟ん巻き取られた陽極・陰極からなるコンデンサ素子を挿入・含浸する。電解コンデンサを形成する場合には、その後、封止、エージング工程を実施すれば良い。巻回型でない場合には、公知の手法でTCNQ塩を弁金属酸化皮膜上に形成した後に、それをイオン性液体に浸漬、引き上げればよい。電解コンデンサを形成する場合には、その後陰付け工程、外装工程、エージング工程を実施する。

【0047】

イオン性液体の添加量は、十分な陽極酸化性を有し、かつTCNQ塩の電子伝導性を損なわない範囲で選択される。一般的に、電子伝導性を損なわないと言う観点からは、イオン性液体の添加量が重量比でTCNQ塩の1/2以下である事が好ましく、1/10以下である事はより好ましい。一方、十分な陽極酸化性と言う観点からは、イオン性液体の添加量は重量比でTCNQ塩の1/1000以上である事が好ましく、1/100以上であ

る事はより好ましい。すなわち、本発明の電解質におけるイオン性液体とTCNQ塩の好ましい重量比（イオン性液体/TCNQ塩）は1/2~1/1000の範囲であり、最も好ましい範囲は1/10~1/100の範囲である。

【実施例】

【0048】

(イオン性液体の合成)

本発明の電解質の構成要素であるイオン性液体の合成例について述べる。

【0049】

(1) N-エチルイミダゾリウム酢酸塩 (ILS-1と略す)。

【0050】

N-エチルイミダゾール 10 g に 99.7% 酢酸 6 ml を加え、これを温度 0°C に維持しながら 12 時間攪拌し、得た反応生成物を、1000 ml のジエチルエーテル中に攪拌しながら滴下した後、ジエチルエーテルを室温で溜去し、さらに真空乾燥を行うことで析出した結晶を回収し、N-エチルイミダゾリウム酢酸塩 15.9 g を得た。ガラス転移点は -51.7°C であった。

【0051】

(2) 1-(N-エチルイミダゾリオ) プタン-4-スルフォネート (ILS-2と略す)。

【0052】

まず、5.30 g (55.1 mmol) の N-エチルイミダゾールを 50 ml のアセトンに溶解した。次に、7.61 g (55.9 ml) のプロパンサルトンを 100 ml のアセトンに溶解した後、これを室温下前記 N-エチルイミダゾールのアセトン溶液に滴下し、さらに攪拌しながら室温で 91 時間反応させた。得られた反応混合物を、ガラスフィルターを取り付けた吸引ヌッチャ上で吸引・ろ別した。ガラスフィルター上にろ別された生ターカーを取り付けた吸引ヌッチャ上で吸引・ろ別した。ガラスフィルター上にろ別された生成物を過剰のアセトンで十分に洗浄した後、真空乾燥し、1.42 g の生成物を得た。収率は 11.1% であった。¹H-NMRスペクトルより生成物はイミダゾリウム塩（化7）と同定できた。また、示差走査熱量分析 (DSC) で測定した結果、融点は -10°C であった。

【0053】

[スペクトルデータ] : 500 MHz, ¹H-NMR (DMSO-d₆)

σ = 1.36 (triplet, 3H)、1.48 (triplet, 2H)、1.84 (triplet, 2H)、2.36 (triplet, 2H)、4.13 (multiplet, 4H)、7.77 (d. d., 2H)、9.20 (singlet, 1H)

(3) 3-エチル-1-イミダゾリウムベンゼンスルフォナート (ILS-3と略す)。

【0054】

3.12 g (32.4 mmol) の N-エチルイミダゾールを 50 ml のエタノールに溶解した。次に、5.72 g (32.4 mmol) のベンゼンスルфон酸・一水和物を、氷冷下、前記 N-エチルイミダゾールエタノール溶液中にすばやく加え、23 時間攪拌した。エタノールをエバボレーターで留去したのち、残った反応液をドライアイスで冷却した 200 ml のエーテル中に滴下した。この混合物をガラスフィルターを取り付けた吸引ヌッチャ上ですばやく吸引し、ガラスフィルター上にろ別することで 8.10 g の白色固体を回収した。収率は 91.6% であった。¹H-NMRスペクトルより、生成物はイミダゾリウム塩（化8）と同定できた。得られたイミダゾリウム塩は、4.3°C のガラス転移温度 (T_g) を有していた。

【0055】

[スペクトルデータ] : 500 MHz, ¹H-NMR (DMSO-d₆, σ)

σ = 1.34 (triplet, J = 5 Hz, 3H)、4.15 (quartet, J = 5 Hz, 2H)、7.26 (multiplet, 3H)、7.58 (multiplet, 3H)、7.73 (singlet, 1H)、9.04 (singlet, 1H)

(4) 3-エチル-1-イミダゾリウム-pトルエンスルフォナート (ILS-4と略す)。

[0056]

[スペクトルデータ] : 500 MHz, $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 、 σ)
 σ = 1.35 (triplet, J = 5 Hz, 3 H)、2.23 (singlet, 3 H)
)、4.15 (quartet, J = 5 Hz, 2 H)、7.06 (doublet, J = 5 Hz, 2 H)、7.44 (doublet, J = 5 Hz, 2 H)、7.74 (singlet, 1 H)

(5) 1-ブチル-イミダゾリウム p-トルエンスルフォナート (ILS-5と略す)

[0057]

3. 80 g (30.6 mmol) のN-ブチルイミダゾールを20 ml のDMFに溶解した。次に、5.20 g (30.6 mmol) のp-トルエンスルfonyl酸・一水和物を、氷冷下、前記N-ブチルイミダゾール-DMF溶液中にはばやく加え、23時間攪拌した。この反応液をドライアイスで冷却した200 ml のエーテル中に滴下した。混合物をガラスフィルターを取り付けた吸引ヌッチャ上に吸引し、ガラスフィルター上にろ別することで、6.40 g の白色固体を回収した。収率は70.6%であった。¹H-NMRスペクトルより、回収した生成物は、イミダゾリウム塩(化10)と同定できた。得られたイミダゾリウム塩は、-38.4℃のガラス転移温度(T_g)、2.6℃の結晶化温度(T_c)を有していた。

[0058]

[スペクトルデータ] : 500MHz, ^1H -NMR (DMSO- d_6)
 σ = 0.84 (triplet, J = 5Hz, 3H)、1.16 (multiplet, 2H)、1.71 (multiplet, 2H)、2.23 (singlet, 3H)、4.11 (triplet, J = 5Hz, 2H)、7.07 (doublet, J = 5Hz, 2H)、7.44 (doublet, J = 5Hz, 2H)、7.60 (singlet, 1H)、7.71 (singlet, 1H)、9.04 (singlet, 3H)
(6) 1-エチル-3-エチルイミダゾリウム p-トルエンスルフォナート (ILS-6と略す)。

[0059]

よく乾燥した200ml丸底フラスコに4.02g(41.7mmol)のN-エチルイミダゾールと20mlのDMFとを入れ、よく攪拌した。8.35g(41.7mmol)のエチルp-トルエンスルフォナートを、氷冷下、前記フラスコ中にすばやく加えた。添加終了後、さらに23時間攪拌した。この反応液を氷冷した200mlのエーテル中に滴下した。エーテルをデカンテーションによって取り除き8.1gの黄色の液体を回収した。収率は65.5%であった。¹H-NMRスペクトルより、回収した液体は、イミダゾリウム塩(化11)、と同定できた。得られたイミダゾリウム塩は、-59.5℃のガラス転移温度(T_g)を有していた。

[0060]

[スペクトルデータ] : 500MHz, $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6)
 σ = 1.35 (triplet, $J = 5\text{ Hz}$, 3H)、2.23 (singlet, 3H)
), 4.15 (quartet, $J = 5\text{ Hz}$, 2H)、7.06 (doublet, $J =$

5 Hz、2 H)、7. 44 (doublet, $J = 5$ Hz、2 H)、7. 74 (singlet, 2 H)、9. 04 (singlet, 3 H)

(7) 1-メチル-3-エチルイミダゾリウムp-トルエンスルフォナート (ILS-7と略す。)

よく乾燥した200ml丸底フラスコに2. 30 g (28. 0 mmol) のN-メチルイミダゾールと20mlのDMFとを入れ、よく攪拌した。5. 61 g (28. 0 mmol) のエチルp-トルエンスルフォナートを、氷冷下、前記フラスコ中にすばやく加えた。添加終了後、さらに23時間攪拌した。この反応液をド氷冷した200mlエーテル中に滴下し、エーテルをデカンテーションにより取り除き、5. 90 g の黄色の液体を回収した。収率は74. 4%であった。 1 H-NMRスペクトルより、回収した液体は、イミダゾリウム塩(化12)と同定できた。得られたイミダゾリウム塩は、-85. 7°Cのガラス転移温度(T_g)を有していた。

【0061】

[スペクトルデータ] : 500 MHz, 1 H-NMR (DMSO- d_6)
 $\sigma = 1.33$ (triplet, $J = 5$ Hz, 3 H)、2. 22 (singlet, 3 H)
)、3. 77 (singlet, 3 H)、4. 12 (quartet, $J = 5$ Hz, 2 H)
)、7. 06 (doublet, $J = 5$ Hz, 2 H)、7. 44 (doublet, $J = 5$ Hz, 2 H)
)、7. 65 (singlet, 2 H)、7. 72 (singlet, 2 H)
)、9. 08 (singlet, 3 H)

(8) 1-ブチル-3-エチルイミダゾリウムp-トルエンスルフォナート (ILS-8と略す。)

【0062】

0. 60 g (4. 83 mmol) のN-ブチルイミダゾールを20mlのDMFに溶解し、0. 97 g (4. 83 mmol) のエチルp-トルエンスルフォナートを、氷冷下すばやく加えた。添加終了後、さらに23時間攪拌した。この反応液を氷冷した200mlエーテル中に滴下し、エーテルをデカンテーションで取り除く事により、0. 36 g の黄色の液体を回収した。収率は0. 26%であった。 1 H-NMRスペクトルより、回収した液体は、イミダゾリウム塩(化13)と同定できた。得られたイミダゾリウム塩は、-73. 8°Cのガラス転移温度(T_g)を有していた。

【0063】

[スペクトルデータ] : 500 MHz, 1 H-NMR (DMSO- d_6)
 $\sigma = 0.84$ (triplet, $J = 5$ Hz, 3 H)、1. 16 (multiplet, 2 H)、1. 33 (triplet, $J = 5$ Hz, 3 H)、2. 22 (singlet, 3 H)、4. 12 (quartet, $J = 5$ Hz, 2 H)、7. 07 (doublet, $J = 5$ Hz, 2 H)、7. 44 (doublet, $J = 5$ Hz, 2 H)、7. 60 (singlet, 1 H)、7. 71 (singlet, 1 H)、9. 04 (singlet, 1 H)

(9) N-ビニルイミダゾリウムメタンスルホン酸塩 (ILS-9と略す。)

N-ビニルイミダゾール10 g にメタンスルホン酸7mlを加え、これを0°Cに維持しながら3時間攪拌したのち、ドライアイスで冷却したジエチルエーテル中に滴下した。この混合物をガラスフィルターを取り付けた吸引ヌッチャ上ですばやく吸引し、ガラスフィルター上にろ別することで結晶を回収し、乾燥してN-ビニルイミダゾリウムメタンスルホン酸塩19. 2 gを得た。収率は95%であった。融点は5°Cであった。

【0064】

(TCNQ塩の合成)

本発明の電解質の構成要素であるTCNQ塩合成例についてのべる。

【0065】

(A) N-n-ブチルイソキノリニウム (TCNQ)₂塩

還流冷却器を取り付けたフラスコに市販の沃化n-ブチル (20 mmol) とイソキノリン (20 mmol) を加え、80°Cに加熱した。黄色オイル状生成物が液相から分離す

るので、生成物が生じ始めたら加熱を中止し、温水（約40℃）を使用して、反応が徐々に進行するように調整した。反応はほぼ100%近く進行するので、全体がオイル状になった時点で反応を中止した。生成物は加熱を中止すると直ちに結晶化（固体化）した。エチルエーテルを用いて洗浄後、メタノールを用いて再結晶による精製を行なった。

[0 0 6 6]

[0067]

(B) N -イソアミルイソキノリニウム ($T C N Q$)₂ 塩
 沢化 n プチルの代わり澤化 n イソアミルを用いた以外は、(A) と同じ方法で N -イソアミルイソキノリニウム ($T C N Q$)₂ 塩を合成した。得られたれ塩の電気伝導度は 4.2 Ω cm、融点は 213°C、収率は 78%、であった。

[0068]

(審施例1~10)

(実施例1～10)
アルミの酸化皮膜上に溶融含浸によってTCNQ塩を形成することで電解コンデンサを試作し、得られた電解コンデンサにイオン性液体を添加してそのコンデンサ特性を測定した。

[0069]

即ち、高倍率アルミニウムエッチド箔を、3%アジピン酸アンモニウム水溶液に浸漬し、70℃で印加電圧50Vの条件で陽極酸化を行ない、アルミニウム箔の表面に酸化被膜である誘電体皮膜を形成した。これを陽極箔・陰極箔としてリード線を取り付け、マニラ麻紙からなるセパレータを介して巻き取り、巻回型のコンデンサ素子を形成した。次に、溶融したTCNQ塩が含浸され易くするために、このコンデンサ素子を加熱してセパレータ紙を炭化した。。

(0070)

N-n-ブチルイソキノリニウム (TCNQ)₂塩と各種イオン性液体 (2%) を外装用のアルミニウムケースに充填し、210℃で溶融した。このケースに予熱した上記コンデンサ素子を挿入し、挿入後ただちに液体窒素を用いてアルミニウムケースを冷却した。

【0071】

次に、このケース上部にエポキシ樹脂を注入・加熱硬化させて封止した。この様にして得られた本発明のコンデンサを 20 V で 1 時間エージングした後、初期容量、 $t \tan \delta$ 、インピーダンス (120 Hz)、および耐電圧 (V) を測定した。なお耐圧の測定は、電圧を一定速度で上昇させた時、漏れ電流が増加し始める電圧とした。耐圧測定は測定誤差が大きいので、10 個以上の素子を作製しその平均値とした。

[0072]

得られたコンデンサの特性を表1に示す。イオン性液体を添加しない比較例と比べて、初期容量、 $tan\delta$ 、インピーダンスの値にはいずれも大きな違いは認められなかつたが、耐電圧特性には大きな改善が認められ、TCNQ塩にイオン性液体を添加した本発明の電解質を電解コンデンサに適用することによりコンデンサ耐電圧特性の向上が実現できる事が分かった。

[0073]

【表1】

実験No	添加イオン性液体	初期特性			
		容量(μF)	$\tan \delta$ (%)	インピーダンス(mΩ)	耐圧(V)
実施例1	IL-1	6.8	2.1	90	25
実施例2	IL-2	6.7	2.2	98	28
実施例3	IL-3	6.6	2.2	92	25
実施例4	IL-4	6.8	2.1	90	25
実施例5	IL-5	6.7	2.1	89	24
実施例6	IL-6	6.6	2.2	98	28
実施例7	IL-7	6.5	2.2	97	27
実施例8	IL-8	6.8	2.2	92	26
実施例9	IL-9	6.8	2.2	95	24
実施例10	IL-10	6.6	2.1	109	28
比較例1	なし	6.9	2.1	82	18

(実施例11～14)
 $N-n$ -ブチルイソキノリニウム (TCNQ)₂塩の代わりに N -イソアミルイソキノリニウム (TCNQ)₂塩を用いて実施例1と同じ方法で電解コンデンサを作製した。溶融・含浸温度は215°Cとした。

【0074】
得られたコンデンサの特性を表2に示す。イオン性液体を添加しない比較例と比べて初期容量、 $\tan \delta$ 、インピーダンスの値には、いずれも大きな違いは認められなかったが、耐電圧特性には大きな改善が認められ、TCNQ塩が代わっても、イオン性液体を添加した本発明の電解質を電解コンデンサに適用することによりコンデンサ耐電圧特性の向上が実現できる事が分かった。

【0075】

【表2】

実験No	添加イオン性液体	初期特性			
		容量(μF)	$\tan \delta$ (%)	インピーダンス(mΩ)	耐圧(V)
実施例11	IL-1	6.8	2.6	102	26
実施例12	IL-2	7.6	2.8	104	26
実施例13	IL-3	7.2	3.4	98	28
実施例14	IL-4	6.6	2.5	94	25
比較例2		7.8	2.4	90	18

(実施例15～19)

イオン性液体(ILS-7)に重量比で4:1になるように、それぞれイオン性液体に

出証特2004-3076832

添加する溶質として、実施例15ではアジピン酸アンモニウム（IL-A）、実施例16ではマレイン酸トリエチルアミン（IL-B）、実施例17ではマレイン酸テトラエチルアンモニウム（IL-C）、実施例18では安息香酸フタル酸テトラエチルアンモニウム（IL-D）、実施例19では安息香酸テトラエチルアンモニウム（IL-E）を添加し、実施例1と同じ方法でコンデンサを作製した。

【0076】

得られたコンデンサの特性を表3に示す。表に示すごとく、TCNQ塩にこれら溶質を含むイオン性液体を添加した本発明の電解質を電解コンデンサに適用することにより、さらに耐圧の向上したコンデンサを得る事ができた。

【0077】

【表3】

実験No	添加イオン性液体	初期特性			
		容量(μF)	tan δ (%)	インピーダンス (mΩ)	耐圧 (V)
実施例15	IL-A	6.5	3.2	96	33
実施例16	IL-B	6.0	3.8	97	30
実施例17	IL-C	5.5	3.7	104	28
実施例18	IL-D	5.8	3.5	96	30
実施例19	IL-E	5.7	3.0	108	32

【書類名】要約書

【要約】

【課題】 T C N Q 塩を電解質とする電解コンデンサのすぐれた高周波特性を損なうことなく高耐圧のコンデンサを実現する。

【解決手段】 上記課題を (1) イオン性液体と T C N Q 塩を必須成分として含む電解質を用いる、(2) さらに、イン性液体を非ハロゲン系イオン性液体とする、(3) さらに、アニオン成分がカルボキシラト ($-COO^-$) 、もしくはアニオン成分がスルホン酸アニオン ($-SO_3^-$) を含むイオン性液体を用いる、(4) さらに、T C N Q 塩がN位をアルキル置換した含窒素複素環化合物をドナーとし T C N Q をアクセプタとする塩とする、(5) さらに、イオン性液体にアンモニウム塩、アミン塩、四級アンモニウム塩、及び有機酸から選択された少なくとも一種類の塩を添加する事、により解決する。

【選択図】 なし

特願 2004-082838

出願人履歴情報

識別番号 [000000941]

1. 変更年月日 1990年 8月27日

[変更理由] 新規登録

住所 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
氏名 鐘淵化学工業株式会社